

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **55-161895**

(43) Date of publication of application : **16.12.1980**

(51) Int.CI.

C10M 3/40

C10M 3/12

C10M 3/22

C10M 3/28

(21) Application number : **54-068890**

(71) Applicant : **HITACHI LTD**

(22) Date of filing : **04.06.1979**

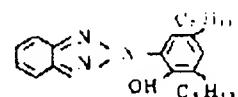
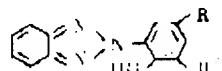
(72) Inventor : **HONMA KICHIJI
SHOJI SABURO
KOMATSUZAKI SHIGEKI
ITO TADASHI
KISHI ATSUI**

(54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: Titled composition which is highly viscous and stable to a fluor solvent, and which is useful for use in cooling compressors for car air conditioners, including a synthetic lubricating oil base oil, a tris(alkylphenyl) phosphate and a benzotriazole derivative.

CONSTITUTION: Titled composition is obtained by mixing (a) at least one synthetic lubricating oil base oil selected from the group consisting of a polyalkylene glycol, polyisobutene and an α -olefin, with (b) 0.2W0.5wt%, based on the base oil, of a tris(alkylphenyl) phosphate and 0.02W1wt%, based on the base oil, of a benzotriazole derivative represented by formula I, wherein R and R' are both alkyls or one of them is an H atom, such as a compound represented by formula II.



⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑰ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
 昭55—161895

⑤ Int. Cl.³
 C 10 M 3/40
 3/12
 3/22
 3/28

識別記号

府内整理番号
 2115—4H
 2115—4H
 2115—4H
 2115—4H

④公開 昭和55年(1980)12月16日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ 冷凍機油組成物

⑥ 特 願 昭54—68890
 ⑦ 出 願 昭54(1979)6月4日
 ⑧ 発明者 本間吉治
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ⑨ 発明者 庄司三良
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ⑩ 発明者 小松崎茂樹
 日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内
 伊藤廉
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 岸教夫
 勝田市大字高場2520番地株式会
 社日立製作所佐和工場内
 ⑪ 出願人 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内1丁目5
 番1号
 ⑫ 代理人 弁理士 高橋明夫

明細書

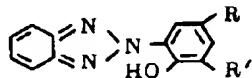
発明の名称 冷凍機油組成物

特許請求の範囲

1. (a) ポリアルキレンクリコール、ポリイン
 ブテンおよびポリローオレフィンからなる群か
 ら選ばれた少なくとも1種の合成潤滑油基油と、
 該基油量を基準にして、

(b) トリス(アルキルフェニル)ホスフア
 イト 0.2~0.5重量%、および

(c) 一般式



(式中 R と R' はともにアルキル基であるかも
 しくはその一方が水素原子である)

で示されるベンゾトリアゾール誘導体

0.02~1重量%

を含有してなる冷凍機油組成物。

2. 基油が100℃において80~200cSの
 粘度を有する合成潤滑油である特許請求の範囲
 第1項記載の冷凍機油組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、カーエアコン用のスクリュー形冷凍
 圧縮機に適当な高粘性でしかもフロン冷媒に対し
 安定な冷凍機油組成物に関する。

自動車の著しい普及に伴い快適な運転と居住環境をめざして、空調装置の必要性が高まつており、オールシーズンの空調、小型車の空調などが進められている。この場合、小形軽量、高性能の冷凍圧縮機が必要となり、その目的にそつたために、例えば2本の大きく挽れたスクリューの回転によつて、冷媒であるフロンガスを圧縮する方式のスクリュー圧縮機が出現している。

このスクリュー圧縮機では、ロータおよびケーシング間隙のシール、および軸受部等の潤滑冷却のために油噴射が行われている。カーエアコン用圧縮機は、自動車のエンジンがワイドリング状態にあるときには800 r.p.m. 程度の低速で使用されることになるので、一般的のスクリュー圧縮機よりもかなり高粘性的油、例えば100℃における粘度100cS程度の冷凍機油が必要になる。

(1)

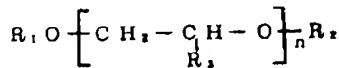
(2)

このような高粘度油を従来の鉱油系潤滑油から求めることは困難であり、重合度を調整することによつて所望の粘度をもつよう合成できるポリアルキレンクリコール、ポリイソブテン、あるいはポリローオレフィンなどの合成潤滑油の適用が好ましいと考えられる。

しかし、前述のようにスクリュー形圧縮機では、一定割合で供給される油がフロン冷媒とともに高圧室に吐出され、高温に曝される時間が長いので、その冷凍機油には、レンブロ形圧縮機におけるよりも高い安定性が要求される。これに対し、前記の合成潤滑油であつても、100℃における粘度100cS程度の高粘度油になると精製度を高めることができが技術的にむずかしく、冷媒と反応しやすい不純物を十分に除去することができない。そのため、それらのフロンに対する安定性は悪く、そのままでは実用することはできなかつた。

本発明者らは、粘性と耐フロン性との要求を満足する冷凍機油を開発すべく、合成潤滑油を基油として種々検討を重ねた結果、本発明によつて、

(3)

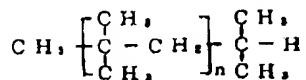


(式中のR₁、R₂およびR₃は水素原子またはアルキル基である。)

で表わされる合成潤滑油である。なかでも、平均分子量2000～3300程度であつて、その大部分が式 $CH_3O\left[\begin{array}{c} CH_2-CH_2-O \\ | \\ CH_3 \end{array}\right]_nH$

で表わされるような主鎖の一端がアルキルエーテル化されたポリプロビレンクリールからなる合成潤滑油が特に好ましい。

本発明においては、またポリイソブテンが使用でき、特に平均分子量700～900程度であつて、大部分が式



で表わされる末梢の飽和されている重合油が好ましい。

また、ポリローオレフィンは、長鎖ローオレフィンの重合によつて得られる合成

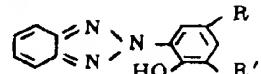
(5)

カーエアコン用スクリュー形冷凍機に適した潤滑油を提供するものである。その要点は、

(a) ポリアルキレンクリコール、ポリイソブテンおよびポリローオレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種の合成潤滑油基油と、該基油量を基準にして、

(b) トリス(アルキルフェニル)ホスファイト 0.2～0.5重量%，および

(c) 一般式



(式中のRとR'はともにアルキル基であるかもしくはその一方が水素原子である)

で示されるベンゾトリアゾール誘導体

0.02～1重量%

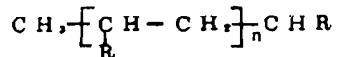
を含有してなることである。

本発明において用いられる基油のうち、

ポリアルキレンクリコールは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどを重合させて得られ、一般式

(4)

潤滑油であつて、大部分が一般式



(式中のRは炭素原子数4～12のアルキル基である)で表わされる平均分子量1600～2200程度の重合油が好ましい。

本発明においては、スクリュー圧縮機でのロータおよびケーシング間等の間隙のシール性能からみて、合成潤滑油の粘度が100℃において80～200cSの範囲にあることが好ましく、上述したそれぞれの潤滑油の平均分子量は、この範囲に対応するものである。

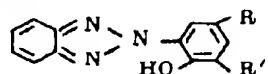
本発明においては、前記の基油の耐フロン性を高める安定剤として、トリス(アルキルフェニル)ホスファイトおよびベンゾトリアゾール誘導体が含有される。

トリス(アルキルフェニル)ホスファイトは、冷媒から生ずる塩素を捕捉するもので、それに含まれるアルキル基の大きさは耐フロン性向上の面から特に制限を受けることはないが、基油への良

(6)

好な溶解性を確保するためには該アルキル基の炭素原子数は20以下であることが望ましい。特に好ましいホスフアイトは、トリス(ノニルフェニル)ホスフアイトである。このホスフアイトは、基油の重量を基準にして0.2~0.5重量%配合され、これより多く加えることは析出するおそれがあるので好ましくない。

一方、一般式



(式中のRとR'はともにアルキル基であるか、もしくはその一方が水素原子である)

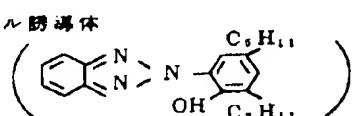
で示されるベンゾトリアゾール誘導体は、高粘度のポリアルキレンクリコール、ポリイソブテン、ポリローオレフィンに、所望の濃度に溶解し得る範囲内であればそのアルキル基の大きさは特に制限されない。通常は炭素原子数がそれぞれ4~8のアルキル基をもつ誘導体が好ましい。この誘導体は、基油重量を基準にして0.02~1重量%配合される。この範囲より少量では耐フロン性に及

(7)

(SK-3)および厚さ0.1mm、幅4mm、長さ30mmの銅板を封入したものを200℃で加熱したときの油の着色傾向、並びにフロンR-12の分解生成物であるC₂⁺量を測定した。C₂⁺量(mg)の測定は、JIS C 2321に規定された油中の無機塩化物測定法に準拠し、AgNO₃溶液で滴定する方法で行つた。

実施例1

粘度の異なるポリプロピレンクリコール(日本油脂社製品)、ポリイソブテン(日油化学社製品)、並びにポリローオレフィン(ライオン油脂社製品)にそれぞれ、0.5重量%のトリス(ノニルフェニル)ホスフアイト、さらに0.1重量%のベンゾトリアゾール誘導体



を添加し、これらの油をスクリュー圧縮機に充てんし、回転数800r.p.m.におけるフロンR-12の圧縮性能を調べた。結果を第1表に示す。

各油共に100℃における粘度が、80°Cよ

(9)

ぼす効果は僅少にすぎ、多量になるとその一部が沈殿析出するおそれがある。

上述のトリス(アルキルフェニル)ホスフアイト並びにベンゾトリアゾール誘導体に加えて、本発明の冷凍機油組成物は、通常用いられる添加剤を含有してよい。それらの添加剤としては例えばシリコーン重合体のような消泡剤、ジブチル-4-クレゾールのような酸化防止剤、およびトリクロジルホスフエートなどのような極圧添加剤が挙げられる。

次に実施例に基づいて本発明による効果を具体的に説明する。それらにおいて本発明の対象となる冷凍機油組成物の性能を確認するために、スクリュー形圧縮機によるフロンガスの圧縮性能並びに耐フロン性の評価を行つた。

耐フロン性の評価は、冷凍機油のための標準的な方法であるシールドチューブテストによつた。すなわち内径6mm、厚さ3mmのガラス管に0.5mlの油と0.5mlのフロンR-12(CCl₂F₂)、更に触媒として直径2mm、長さ30mmの鋼線

(8)

り高い場合に圧縮性能として良好な結果を得られ実用しうることがわかつた。ただし、100℃における粘度が200°C以上になると摩擦抵抗が増大するので好ましくない。

また、15時間の連続運転で、いずれの油にも変色は認められなかつた。これに対し比較のために実施した100℃における粘度が100°Cのポリプロピレンクリ

(10)

第 1 表

油種	100°Cにおける粘度 (cS)	圧縮性能
ポリプロピレンクリコール	56	やゝ不良
	100	良好
	170	*
ポリイソブテン	45	不良
	119	良好
	233	摩擦抵抗やゝ大
ポリα-オレフィン	48	不良
	86	良好
	128	*

コール单独について、同様の運転を行つたところ、15時間の運転で油は黄褐色を呈していた。

実施例2

100°Cにおける粘度が100cSのポリプロピレンクリコール（日本油脂社製品）にトリス（ノルフエニル）ホスファイトとベンゾトリアゾール誘導体を添加した系をフロンR-12と共に存させて200°Cで500時間のシールドチューブテストを実施した。結果を第2表に示す。

トリス（ノルフエニル）ホスファイトのみの添加でもその量が0.2重量%以上であれば、無添加に比較して油の着色が抑制され、C₆H₅量も少なくなり、耐フロン性は向上するが、ベンゾトリアゾール誘導体をも含む実施例がそれより一段とすぐれている。

実施例3

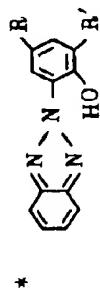
100°Cにおける粘度が119cSのポリイソブテン（日油化学社製ポリビス5SH）、並びに86cSのポリα-オレフィン（ライオン油脂社製品）に0.5重量%のト

(11)

(12)

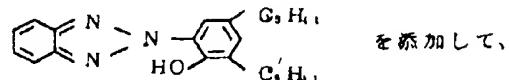
第 2 表

添加剤 トリス（ノルフエニル） ホスファイト R, R'	テスト後の油の性状		
	外観	C ₆ H ₅ 量 (mg)	試験
1 0.5 C ₆ H ₅ (0.1) 桃黄色	0.01		
2 " C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅ (0.1) "	0.01		
3 " C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅ (0.1) "	0.01		
4 " C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅ (0.01) 黄色	0.10		
5 " " (0.02) 桃黄色	0.03		
6 " " (0.05) "	0.01		
7 0.1 " (0.1) 黄色	0.08		
8 0.2 " (0.1) 桃黄色	0.01		
9 0.5 " " "	0.01		
10 1 " (0.1) (ガラス物生成)	0.01		
11 0.5 " (0.5) "	0.01		
12 " (1) (ガラス物生成)	0.02		
13 " C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅ (0.1) 黄色	0.04		
此 " " 黄褐色	0.9		
較 例 " " 黒色, 固化	3.5		
	9.9		



(13)

リス（ノニルフェニル）ホスファイトとベンゾトリアゾール誘導体として0.1重量%の



実施例2と同様にフロンR-12共存下でのシールドチューブテストを実施した。結果を第3表に示す。

ポリインブテン、ポリローオレフィン共に、トリスー（ノニルフェニル）ホスファイトとベンゾトリアゾール誘導体を併用することにより耐フロン性が著しく向上することが認められた。

なお従来から、レシプロ形圧縮機の冷凍機油として広く用いられている精製ナフロン系鉱油（100℃における粘度80S）の耐フロン性を比較例として第3表に併記した。本発明の合成潤滑油を基油としこれにトリス（ノニルフェニル）ホスファイトとベンゾトリアゾール誘導体を併用添加した冷凍機油成物の耐フロン性は、ナフテン系鉱油よりもかなりすぐれていることがわかる。

(14)

(15)

第3表

油種	添加剤（重量%）		テスト後の油の性状		
	トリスー（ノニルフェニル）ホスファイト	ベンゾトリアゾール誘導体	外観	C ₂ -量(mg)	
ポリインブテン	0.5	0.1	淡黄色	0.06	
	4	—	黄色	2.5	
	—	—	赤褐色	27	
ポリローオレフィン	0.5	0.1	淡黄色	0.01	
	0.5	—	黄色	0.5	
	—	—	褐色	13	
ナフテン系鉱油（市販の冷凍機油）			赤褐色	1.8	

(16)

-643-

これらの結果から分るように、本発明の冷凍機油組成物は、スクリュー形圧縮機の寿命延長をもたらすことは明白である。